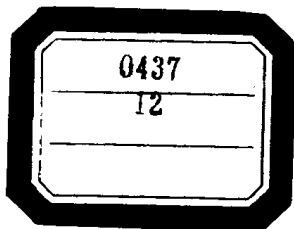




分子非线性光学的 理论与实践

叶成 [法]J. 习斯 著

化学工业出版社



1703992

分子非线性光学的理论与实践

叶 成 著
〔法〕 J·习斯

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分子非线性光学的理论与实践/叶成, (法) 习斯 (Zyss, J.) 著.

—北京: 化学工业出版社, 1996. 4

ISBN 7-5025-1619-0

I. 分… II. ①叶… ②习… III. 非线性光学: 分子物理学
IV. 0437

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 20786 号

出版发行 化学工业出版社
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京昌平百善印刷厂
装 订 北京昌平百善印刷厂
版 次 1996 年 4 月第 1 版
印 次 1996 年 4 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 11 1/2
字 数 283 千字
印 数 1-1000
定 价 15.00 元

序

分子非线性光学

——一门新的物理、化学和光学工程交叉学科

随着激光的发现，非线性光学的飞速发展及其坚实的科学基础的确立引起了科学界的巨大兴趣。最初的工作集中在对无机材料的研究，当时更多关注的是观察和理解这些新的非线性现象。然而，受到现有材料的限制，要使非线性光学从实验室向实际应用发展、开发出具有“剪裁”结构的新材料的任务就变得更为紧迫了。能够充分利用其非线性过程而且有足够可塑性以实现目标的剪裁材料主要有 3 大类。

以 LiNbO_3 和 KDP 为代表的具有良好透明性和硬度的氧化物和铁电单晶。它们是由固态生长和加工而得到的，因而从工业发展的角度来看是有利的。这类材料已成功地用于高透明的频率上转换和光学参量振荡器件中，KTP 和 BBO 以及有关材料是作为特殊应用的晶体商品化的早期的例子。然而，它们存在的一系列缺点，比如 LiNbO_3 波导由于介稳扩散过程而不能长期保留其导波特性和多数氧化物的非线性系数不高等，阻碍了进一步的发展。这些无机介电晶体不能与半导体结合形成一体的集成结构则是更严重的缺点。一个可能的克服办法是与硅玻璃结合制成光纤，这时它的低非线性可因光被限制在光纤中并有大的通光长度而得到补偿。

Ⅲ~Ⅴ族半导体，尤其是外延生长的约束结构形式的材料已经并且仍将是非线性光学的一类极具挑战性的材料。在这方面正在全力探索的是“能带工程”原理的运用，其基础在于这种半导体合金所具有的与外延生长匹配、制约、兼容的可塑性及组分可变性。实际中已经发现，在这种约束结构中，光谱变窄效应使与激子峰相关的跃迁几率急剧增大，因而在低光强下就可使吸收饱和。然而，由此带来的下述问题使我们要重新权衡它的应用前景：有关效应的非线性系数是与共振条件相联系的，其工作波长必须紧挨着量子阱的激子能级，因而导致耗散条件。进一步说，饱和阈值需求的低能级可以造成在饱和后的漂白（这是不希望发生的）并使所需的增益或调制效率减小。总之，由于电子激发能级恢复时间导致的信息处理速度的限制、耗散现象接近于共振造成的集成密度问题以及共振条件下的光学带宽或调谐能力等都是向实用化努力时必然面临而又必须解决的。

已经被广泛注意的第 3 类材料是有机物，这就是本书所要述及的内容。过去和现在，有机分子在不同学术和应用方面所取得的成就多数都是与日常生活有关的（比如有机染料与颜料用于织物、绘画或液晶显示等）。尽管在非线性光学材料中它还只是年轻的成员，但不要据此就认为，在非线性光学领域中有有机物只是一个弱的挑战者。确实，从发表的非线性光学的论著的数量来看，与其他材料相比，对有机结构的兴趣似乎还是有限的。但是，从其发展速度来考虑时，结论就不同了。而且，有机合成和相关技术已有两个世纪的历史，在许多不同的应用领域有巨大的投资，显然这对在光电子技术中的应用是很有利的。大家知道，19 世纪

中叶的工业革命主要就是从化学工业开始的，尤其是成批量生产合成有机染料的可能性被证实从而替代了原本稀有、昂贵的天然染料，使得涂料、织品、衣料等得以发展，人们的生活环境也变得更为多姿多彩。正由于这些与线性光学有关的巨大发展的启示，人们自然会来探索有机材料在非线性光学这个新领域中的潜力。

从70年代中期起，4个实验室(前苏联科学院无线电电子学研究所、美国贝尔实验室、法国巴黎综合工科学学校和法国国家通信研究中心(CNET))几乎同时开始了有机非线性光学的研究。这些研究集体主要由物理学家组成，他们中有的偏重于基础，有的则偏重于应用研究。通过对于有机分子体系非线性特性的测量和鉴定，从微观和宏观水平上了解到它们具有强的非线性响应。工作表明，化学家的参与是极其重要的。从70年代末80年代初起，陆续有许多化学研究小组也投入了这个领域的工作，其中最前沿的是美国柯达公司罗彻斯特研究中心、宾夕法尼亚大学和法国原子能署(CEA)等研究集体。其后，越来越多的不同学术背景和兴趣的科学家参与了这个领域的工作，他们因共同的兴趣、更多的是个人的友谊而联合起来。我们CNET以其丰富的经验和坚韧精神始终站在工作的最前沿，20多年来我们已在从基础到应用、理论与实验的各个方面取得了一系列的成果。长期以来我们所以一直能够作为而且有望继续成为这方面的研究中心，其理由也许正在于它的工作处于从基础研究到实现最终应用目标的战略中间位置。

本书的目的之一就是使中国科学家能分享我们20年的研究成果，并希望能对他们在未来的分子非线性光学发展中作出更大的贡献有所帮助。

事实上，当与叶成研究员接触讨论以我们发表的论文为基础来编纂这本书时，我已经感到十分为难。这个研究领域还非常新，许多内容还远非有定论，更加紧迫的是去迎接新的研究的挑战而不只是回过头来看以前的不足和局限。不过我确信，如果能正确地过去的工作和论文中注意到它的缺陷与弱点，那么对于未来的发展还是很有好处的。从这个意义上来讲，用批评的眼光来看以前的工作总是必要而且有益的，而只是一味跟着前人就必然要走进死胡同中去了。再说，哪一个具有生命力的研究领域已经有定论的呢？如果真有这么一个的话，那么它应该已经死了，也就不会再引起研究工作者的兴趣了。

分子非线性光学是一个尚未解决而且时有争议的学科，它是一个变化中的颇具生命力的课题，正在从仅由积极从事这个领域研究的人组成的小圈子中走出而引起更多人的广泛注意和兴趣。事实上，要在这本书中充分反映出分子非线性光学的全貌显然是不可能的，这里涉及的有限内容至多也只覆盖了整个领域的一小部分。笼统地讲，分子非线性光学可以分成以下3个彼此紧密联系的基本部分。

分子工程的目的在于鉴别或构思具有增强非线性响应的分子物种。它的主要目标是识别对于二阶和三阶光学非线性起重要作用的基本电子和结构特点，以致最终可以预言一个给定物种的光学行为来有效地指导合成工作。这对于把一个分子活性微观单元引入到功能材料中去以及进而制成器件来说具有重要的实践意义。通过研究人们越来越认识到，有机体系的许多与化学或物理化学的不同方面有关的基本特点是反映分子体系的非线性光学响应的关键因素。这些特点包括共轭、电荷转移、极化率、电子非局域、环境影响、溶剂效应、晶体结构、手征性、分子间相互作用、聚集作用、质子化、中心对称、双光子能级的存在等，对此物理光学家也已越来越熟悉了。在许多情况中，非线性现象是这些重要性质的灵敏探针，而在有些情况下非线性现象更提供了独特的手段。

在过去的一些年月中，在不同的模型和实验基础(就如本书将介绍的)上已经发展了一套

较丰富的分子工程途径。虽然对合成来讲，它还不能做到完全的预言，但至少已经提供了一个合理的指南，从而使化学家们有了进行探索和创造的充分余地。在最近的进展中，我们已经发现最突出的是极性对硝基苯胺类成员的壮大，对大多数研究工作者来说，他们依然把这类材料看作是有机非线性光学材料的模板。许多人对非极性体系(如现在已经知道的八极体系以及进一步扩大的多极体系)的分子工程潜力还存在着怀疑，这是因为从观念上讲，反潮流总是要遇到阻力的；另一方面，适合于一维特性的棒状及有关的给体-受体偶极分子的宏观偶极取向的实验也限制了它的超极化率和非线性过程的张量性质的确定。在过去的几年中，由于重新采用了由 Maker 最早建立的谐振光散射非相干技术而避免了电场极化的约束，以及最近的一种新型的、可能是革命性的光极化技术的发展，使得在最初至多也只是有趣的推测的八极与多极体系理论得以发展起来。还应提到的是，早期对于细菌视紫红质或脱氧核糖核酸(DNA)的研究开拓了对光学与生物学交叉的边缘学科进行进一步探索的先驱。

材料工程是第 2 步，它的目的在于使分子单元堆积成宏观结构而把单个分子的响应叠加起来。这时人们面临着一个形成可能的分子组装结构的困难抉择，所用的材料可以是单晶、功能聚合物、LB 多层膜以及有机-无机共混体系(如有机-矿物晶体、溶胶-凝胶聚合物)等，形式有块材、薄膜和波导等。

分子的研究一般是在溶液中进行的，已经用电场诱导二次谐波产生技术(EFISH)测定了大量分子的超极化率。由分子进一步到晶体是研究工作的发展所要求的。对晶体，现在广泛采用取向气体模型来描述，这要求首先必须有效地表征其结构。对单晶来说，最有效而且最常用的方法是 X 射线衍射技术，它可以进行独立而且可靠的结构测定。由于晶体生长的困难，而且在非线性光学实验中所要求的高的晶体质量，导致由溶液向晶体研究的转化常常变得令人失望，因而另辟新径就是很紧迫的事了。

80 年代中期极化聚合物的提出带来了这样的希望，它把研究工作提高到目前的具有工业化前景的状态。这类新材料可以包容几乎任一种有一定溶解度的非线性生色团，然后经电场极化来实现有序堆砌。它与晶体不同，在晶体中分子是按照复杂的相互作用规律而堆积的，这种堆积往往很难预测，而且多数都得到中心对称的结构。经过聚合物和有机合成化学家的共同努力，实际应用所要求的以可控方式使偶极有序取向而且这种取向可在约 100℃ 下冻结的挑战现在已经可以达到。加之，采用旋转涂覆的方法可以很容易地在任何实用的基底上制得大面积的聚合物膜，再经过光刻而制成有用的器件。就技术本身而言，这已经超出了现在纯半导体的加工工艺了。

晶体生长和表征继续取得进展，先前以对硝基苯胺类为主要对象来发展高质量的有效非线性晶体的动机在于：满足适用于近红外光通信和近红外光谱的高增益、低阈值的光学参量振荡器(OPO)的需要。就无机和有机晶体的各自的不同光谱目标来说，有些时候它们的对立也已变得模糊了。例如，BBO 之类的氧化物常被用于近紫外(200nm)及附近波段的混频，而有机晶体则是用于用可见或近红外泵浦的近红外 OPO 体系。尽管 BBO 及相关材料在这个波段是透明的，但它们的非线性系数比有机物要低得多，因而限制了它们在红外通信窗口的应用。另一个争论焦点是有机物的光学损伤。实际上有机物在近红外的损伤阈值是很高的，而在可见区皮秒时标下达到 GW/cm^2 量级也是很普通的。有机晶体(如 NPP)的高增益飞秒(fs)发射(和相应的 PASS 时间分辨光谱)以及纳秒(ns)时标 OPO 的实现就清楚地证明了它们在这方面应用的潜力。

第 3 个方面是随着可用于光电子器件的聚合物的出现而开始的应用研究。这个新技术发

展的基础是较直观地采用了在半导体器件领域中常常使用的加工步骤和相应设备,其主要研究动力在于克服前面已经提到过的半导体器件所存在的局限性和高成本及复杂性。不过这种器件中所遇到的把不同功能集成到同一集成片上的困难将阻碍今后大规模的生产。虽然有机材料在光电子学中的应用范围逐年在扩大(例如近来导电聚合物在电发光方面的进展),但是有机分子是不可能执行每一种功能的。对半导体材料来说,情况也是一样的。因此,似乎未来的最有前途的合理途径是新型的杂化结构。现在在光电子学界已经普遍接受的是,首先证实聚合物/半导体的集成,然后从无源聚合物波导开始并扩展到活性电光功能,因而把半导体激光、光探测器件和驱动电路合并到同一个聚合物波导结构集成片上,这将是通向新一代杂化光电子集成电路的可以实现途径。

在实现这个雄心之前,现阶段的比较现实的目标是增强聚合物在光电子学中的应用研究,包括高带宽的相位和振幅调制、多级三维集成器件、分裂器、方向耦合器、热光开关等。虽然近年来一系列的关键证明已经提出,但是真正的器件尚为数较少。分子和集成线路布线图案尺寸的可变性、高折光指数聚合物波导的强限制性和较高曲率半径、非线性光学极化机制的非共振性、聚合物的宽波长范围以及与半导体材料的工艺兼容性等特点必将增加新的突破的可能性。

在单晶方面,近红外 OPO、自动相关器和互相关器、腔内倍频器、电光开关或亚毫米辐射发射器等已经成功地得到证实。尽管目前单晶波导的问题要比聚合物波导多一些,单晶通道波导或纤核波导的利用已在诸如脉冲光谱增宽或二次谐波产生等应用中得到证实。

在从基础科学到应用的整个范围内,未来的前景和物理学所接受的挑战将是以下诸点。

1. 发展更严密的分子工程途径以说明分子体系的张量性质和优化个别分子的 β_{ijk} 系数,因而可以充分发挥立体化学的三维性的优点。由复合三维离子结构组成的生物体系是不能够用一个单一的矢量 β 的不可复原分量来描述的,用 Maker 的谐波光散射实验将可提供更多的信息,包括从极化响应到个别的张量系数以及与此相关联的多方向电荷转移过程。还有,现在已经很好确认了的多极子对非线性响应的贡献也将为发展高级的分子工程研究提供动力,它把我们的考虑范围从目前的对硝基苯胺类扩大到更宽得多的体系上去了。

2. 对于分子非线性光学来说,自从其面世以来几乎就一直为有机物的 $\chi^{(2)}$ 对 $\chi^{(3)}$ 效应的相对品质的争论所困扰。最近由于下述实验结果而使问题明朗了些:在二阶非中心对称介质中,经过级联 $\chi^{(2)} \cdot \chi^{(2)}$ 机制,采用稍偏离位相匹配的配置,明显观察到了它的三阶性质的强度依赖非线性失相。这个新进展是对所有的原先的观点(比如把 $\chi^{(2)}$ 与非中心对称结构相联系而把 $\chi^{(3)}$ 与中心对称相联系)的一个有力挑战。

3. 另一个有很大潜力的进展是光极化技术。最近,在可逆光异构体系中通过在 ω 和 2ω 的非线性相互作用实现了光极化。传统的电场极化赋予最初无定形的介质以极性有序的技术正在受到这种结合了非线性吸收和光化学的技术的挑战。这是一个极其引人注目的例子,在这种技术中,非线性现象和有关的波混合相互作用不再仅仅是用在初步制备得到了合适的材料之后,而是这些相互作用本身就参与了材料的制备过程,而且还是在微米尺标下进行的。与目前仍是普遍而且有点过于简单化的观点——非线性光学作为化学的一种应用——相反,这个例子将帮助证明,在从分子的定义到实际器件要求的整个过程中,物理学家和化学家必须作为平等的伙伴投入进去,以能相互扩展和相互丰富。

以上列出的远非是完全的,在未来还会有许多惊人的事发生而使任何预言成为过时。电和光的操作和观察技术(比如隧道、原子力和近场光学显微镜等)的发展,其分辨率达到聚集结

构和分子水平，结合了短的电和光脉冲，就可把这个领域推向新的挑战的前沿。那时确实的分子响应就可在最基本的时空分辨条件下来进行观察和实现分子工程。

很清楚，这样的激动人心的挑战只有在新的力量、与以前采用的方法和概念完全不同的新的思维下才有可能实现。因此，希望有更多的研究人员投入到这个领域中来，进行从更基础的直到应用和工程各方面的工作。无论如何，这个领域的未来最终必将有赖于立志探索的人们的更大热情和投入。

法国国家通信研究中心分子量子电子学部主任、科学博士

Joseph Zyss

写于法国 Bagnoux

1994. 12. 9

前 言

分子非线性光学是一门综合性前沿学科，涉及到非线性光学、凝聚态物理、化学、高分子科学等多个领域。目前国外已先后出版了一些有关分子非线性光学材料的专著，为满足国内对这一领域感兴趣的广大读者的需要，特与本领域国际著名学者法国的 Zyss 博士合作编撰了本书。

《分子非线性光学的理论与实践》是一本介绍化学、物理学、光学和材料科学的交叉边缘学科——有机非线性光学的专著。使用光子来进行信息和图像处理的高新技术——光电子技术已被公认为是 21 世纪技术的标志，非线性光学对其发展有着极为重要的作用。由于有机(包括聚合物)材料的一系列结构性能特点，它已成为一类十分富有潜力的新型非线性光学材料而日益受到学术界和产业部门的重视。

全书分为四篇。作为开篇的绪论，除了作些必要的介绍外，在第二章从电磁理论着手介绍了分子非线性光学的基本概念。这是阅读全书后续章节所必须了解的理论知识。

第二篇包括三章。这一篇将通过理论和实例来说明分子设计的必要基础知识。第三章详细介绍了有机分子的非线性光学效应的理论基础，是后面叙述的分子和晶体工程的必要背景。在这一章中还对取代共轭分子出发，通过对取代、共轭以及各种分子环境的影响来说明偶极体系和分子内电荷转移与分子一阶超极化率(β)的关系。第四章将介绍以 Zyss 博士为首的学者在 90 年代初以来提出的新的分子工程的概念——八极体系。从偶极到八极(或多极)概念的扩展，大大开拓了进行有机非线性光学分子设计的思路。第五章介绍分子工程中的一些其他新进展，包括透光波段的扩展、有机铁磁体以及溶凝胶体系的非线性光学特性等。

第三篇晶体工程是分子非线性光学材料研究中的另一关键所在。第六章概述了作为晶体工程基础的分子晶体宏观非线性极化率与其微观分子电极化率的关系，列举了有效的实例。第七章介绍有机晶体各种生长方法、有机光波导的制备及取得的一些进展。第八章重点介绍有机分子晶体的参量放大、发射和振荡等过程的研究，这是有机晶体在非线性光学中可能的重要应用。

第四篇从强烈的应用背景出发介绍薄膜(包括聚合物和 LB 膜)材料的非线性光学。第九、十两章除了介绍必要的基本知识外，还综述了聚合物薄膜和 LB 膜研究的现状以及应用探索，并介绍一些目前国际上对这些材料所存在的问题及未来可能的发展的看法，以对读者有所裨益。

特别需要强调指出的是法国 Zyss 博士对本书的编写出版所作出的巨大贡献。Zyss 博士是分子非线性光学领域国际上著名的科学家。他自 70 年代起就一直从事分子非线性光学的理论和应用试探的研究工作，在有机非线性光学，尤其是分子工程和晶体工程的理论研究方面作出了奠基性的贡献，由他和他的同事提出的“优化”分子和晶体结构的概念已为学术界所公认，并已成为指导当今该方面研究的主要依据。当我们在 1992 年深秋初次见面时，他就欣然同意与我合作在中国出版一本书来向中国读者介绍分子非线性光学。此后，他在极其繁忙的工作中亲自审定了全书的编写大纲，选定和提供了大量详实的文献资料，并且还专门为本书撰写了近万字的序。正是由他的慷慨允承和辛勤工作才能有今天所奉献给读者的这本书。我

愿借此机会向他表示衷心的感谢。

王步国和方世壁先生分别参与了本书第七章、第八章和第九章的资料收集及撰写工作，陈天鹏先生帮助作了全书的文字整理。特别是复旦大学孙鑫教授不仅给予作者极大的鼓励和支持，而且认真审阅了全书。没有他们的积极参与和辛勤劳动，本书的完成也是不可想象的。最后，需要特别指出的是本书的撰写和出版始终得到国家自然科学基金委员会的大力支持和帮助。对此，作者表示诚挚的谢意。

由于本书涉及的是一个很新而且飞速发展的领域，限于作者的专业和水平，难免有疏漏、错误与不当之处，敬请各方面专家和广大读者不吝指正。

中国科学院化学研究所
中国科学院有机固体开放研究实验室
叶成
1994.12 于北京

目 录

序	I
前言	VI

第一篇 绪 论

第一章 概 况	1
1.1 非线性光学与光电子学	1
1.2 分子非线性光学材料研究的简单回顾	1
第二章 非线性光学的基本概念	4
2.1 凝聚态物质的线性光学	4
2.1.1 基本方程	4
2.1.2 晶体中的线性光学效应	4
2.2 非线性电极化现象	6
2.2.1 非线性电极化率	6
2.2.2 非线性电极化率的本征对称性	8
2.2.3 非线性电极化率的几何对称性	9
2.3 二阶非线性光学效应	10
2.3.1 非线性介质中的耦合波方程	11
2.3.2 一组振荡偶极的发射	15
2.3.3 实验技术	16
2.3.4 非线性光学中对界面的一些考虑	17

第二篇 分子工程的理论与实践

第三章 偶极体系和分子内电荷转移与有机分子的非线性光学效应	20
3.1 有机分子电子和光学结构的基本知识	20
3.1.1 原子和分子轨道	20
3.1.2 共轭碳化合物	21
3.1.3 碳氢化合物的取代效应	22
3.2 偶极体系和分子内电荷转移与分子电极化率	24
3.2.1 分子电极化率的表达式	25
3.2.2 简单系统	28
3.3 有机分子的非线性效应	29
3.3.1 饱和分子	29
3.3.2 共轭分子	30
3.4 分子电极化率的有限场理论	33
3.4.1 有限场微扰法	34

3.4.2 取代效应与 σ 和 π 电子对分子电极化率的贡献	36
3.4.3 氢键与分子环境对电极化率的影响	38
3.5 分子工程的一些实例	40
3.5.1 尿素及其衍生物	40
3.5.2 对硝基苯胺衍生物——NPP 与 NPAN 的比较研究	41
3.5.2.1 有限场微扰 INDO 模型	42
3.5.2.2 全态加和 CNDOVSB 程序计算	43
3.5.3 共轭长度及端基的影响:推-拉多烯类	44
3.5.4 一维大 π 共轭体系与 γ	46
3.5.4.1 三阶非线性系数的量子力学公式	46
3.5.4.2 共轭长度对 γ 的影响	48
第四章 八极体系的理论与实践	49
4.1 非线性电极化率的旋转不变性的含义和八极非线性分子的定义	49
4.2 八极非线性分子的张量性质	52
4.3 非线性分子的一般矢量分类——八极非线性分子的分子工程	55
4.4 从双能级到三能级模型的量子力学考虑	58
4.5 八极的溶液谐振光散射的测定	62
4.5.1 问题的提出	62
4.5.2 八极分子的结构与电子光谱	63
4.5.2.1 结晶紫	63
4.5.2.2 钇络合物	63
4.5.2.3 共振	64
4.5.3 实验装置	65
4.5.4 谐振光散射(HLS)实验中的对称考虑	66
4.5.5 实验结果	68
4.5.5.1 溶剂校准	68
4.5.5.2 结晶紫分子的测定	68
4.5.5.3 钇络合物的测定	69
4.5.6 HLS 与 EFISH 方法的比较与展望	70
4.6 宏观有序与光学相互作用	70
4.7 一些张量和群论概念的补充说明	74
4.7.1 张量的不可约表象的概述	74
4.7.2 L 阶多极群的定义和标准	75
4.7.3 笛卡儿表示中三阶张量的不可约分量	76
4.7.4 三阶对称张量不可约分量的二维和三维图象	78
4.7.5 点群 C_{2v} 和 D_{3h} 的各向同性平均 $\beta \otimes \beta$ 张量系数的决定	79
第五章 分子工程的一些其他考虑	82
5.1 透明性-光学非线性的性能比	82
5.1.1 透明性的调节	82
5.1.2 sp^3 杂化的硅原子	84

5.1.2.1 三甲基硅基 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 作为电子给体或受体	84
5.1.2.2 硅作为共轭体系的一部分	85
5.1.2.3 含 2 个二甲基硅基单元的化合物中的不同给体和受体对分子内电荷转移的影响	86
5.1.3 sp^2 杂化碳原子	86
5.1.3.1 多杂环体系	86
5.1.3.2 烯酮类“交叉共轭”体系——查尔酮及有关化合物	86
5.1.3.3 西夫碱类	87
5.1.3.4 腈类	88
5.1.4 sp 杂化碳原子——二苯乙炔(Tolane)和 1,2-二芳基乙炔	88
5.2 二阶光学非线性的优化	88
5.3 形状因素的影响	89
5.3.1 非平面多生色团体系	89
5.3.1.1 多硅酸盐类化合物	89
5.3.1.2 Δ 型分子	90
5.3.1.3 屋顶形分子	90
5.3.2 介晶材料	91
5.4 分子间的堆砌结构	91
5.4.1 共晶与氢键网络	91
5.4.2 有机矿物结构	91
5.4.3 包络络合物	92
5.5 “多性能”(multi-property)材料	92

第三篇 晶体工程与非线性光学分子晶体

第六章 宏观与微观光学非线性之间的关系	94
6.1 凝聚分子物质	94
6.1.1 局域场效应	96
6.1.2 有机晶体中的宏观与微观非线性	97
6.1.3 流体的宏观与微观非线性	99
6.2 分子内电荷转移晶体 MAP 的取向气体描述	101
6.3 从非中心对称到优化晶格	105
6.4 具有有效结构的一些有机晶体示例	112
6.4.1 手性与电荷转移:氨基丙酸甲基-(2,4-二硝基苯基)酯(MAP)	112
6.4.2 消除基态偶极矩:3-甲基-4-硝基氧化吡啶(POM)	113
6.4.3 手性与氢键: <i>N</i> -(4-硝基苯基)-(1)-脯氨酸(NPP)	118
第七章 有机非线性光学分子晶体的生长	120
7.1 原料的纯化与杂质的检测	120
7.2 气相生长	120
7.3 熔体生长	121
7.3.1 坍塌下降法	121

7.3.2 提拉法	122
7.3.3 Kyropoulos 法	122
7.4 溶液法生长晶体	122
7.4.1 基本原理	123
7.4.2 溶液降温法	123
7.4.3 溶剂蒸发生长法	124
7.4.4 几个实例	124
7.5 有机非线性光波导的制备	124
7.5.1 有机非线性光波导的优点与形式	124
7.5.2 有机晶核纤维(OCCF)和有机通道波导(OCWG)	125
7.5.3 有机薄膜晶体的生长	127
第八章 分子晶体中的三波参量非线性现象	128
8.1 光学参量放大效应和光学参量振荡器	128
8.2 尿素的参量振荡	129
8.3 POM 的光学参量相互作用	131
8.4 NPP 的参量过程	133
8.4.1 亚皮秒参量放大和取样光谱(PASS)	133
8.4.2 NPP 的参量振荡	134

第四篇 薄膜

第九章 朗格缪-勃洛杰特(LB)膜	137
9.1 LB膜与非线性光学	137
9.2 二阶非线性光学 LB膜	138
9.2.1 生色团分子超极化率 β 与膜宏观非线性的关系	138
9.2.2 用于二阶非线性 LB膜的 生色团	139
9.2.3 单层膜	140
9.2.4 多层膜	141
9.2.5 LB膜的线性电光效应	143
9.2.6 其他	143
9.3 三阶非线性光学效应与 LB膜	145
9.3.1 三阶非线性光学效应	145
9.3.2 聚二乙炔类	145
9.3.3 其他共轭化合物	146
9.3.4 大环化合物	146
第十章 极化聚合物	147
10.1 极化聚合物的基本原理	147
10.1.1 极化聚合物的概念	147
10.1.2 电场极化方法	148
10.1.3 电场极化动力学	149
10.2 实验技术	152

10.2.1 Maker 条纹二次谐波产生技术	152
10.2.2 电光效应	153
10.2.3 其他	155
10.3 极化取向的弛豫	155
10.3.1 转动扩散	155
10.3.2 取向弛豫的测定	156
10.4 极化聚合物的应用	158
10.4.1 倍频	158
10.4.2 电光器件	160
10.5 极化聚合物的种类	161
10.5.1 主客体掺杂体系	161
10.5.2 侧链型极化聚合物	162
10.5.3 主链型极化聚合物	162
10.5.4 交联型极化聚合物	163
10.5.4.1 热交联型	163
10.5.4.2 光交联型	163
10.5.5 其他	163
10.5.5.1 溶-凝胶玻璃	163
10.5.5.2 有机分子玻璃	165
10.6 未来的一些研究方向	165
参考文献	166
缩略语表	169

第一篇 绪 论

第一章 概 述

1.1 非线性光学与光电子学

随着科学技术的飞速发展,高技术已越来越起着关键的作用。光电子技术将是 21 世纪的核心技术之一。光电子学是在激光、非线性光学等学科综合的基础上带动和发展起来的一门新的前沿学科,它的兴起和发展将使现有的电子学技术(包括通讯技术、计算机技术、测量技术)得到全面的革新从而进入光电子技术时代。它在目前和未来的信息、图像处理的许多方面具有极为重要的作用和巨大的潜在应用,因此引起了广泛的兴趣和重视。

对于光电子技术的发展,非线性光学是不可缺少的关键学科。非线性光学是研究在强光作用下物质的响应与场强呈现的非线性关系的科学,是现代光学的一个新领域。与场强有关的光学效应称为非线性光学效应。激光是一种提供高强度相干光的光源。物质在激光束的强振荡电场作用下产生了一个非线性的极化响应,从而可产生一个性质改变了的新光源。在众多的非线性光学效应中,倍频效应是最引人关注的效应之一。我们知道聚焦光斑的尺寸反比于入射激光的波长,倍频效应可把由半导体激光器射出的近红外激光变为深蓝色激光,这就可使光盘的信息存储容量得到极大的提高。利用混频、电光、光学参量振荡和放大等效应可制造出诸如混频器、光调制器、光开关、光信息存储器、光限制器等进行光信息和图像处理的重要元器件。这些器件可采用光子来替代电子进行数据的采集、存储和加工,使电子学向光子学发展。光子的开关速度可达到 fs,比电子过程快几个数量级,在光频下工作时可大大增加信息处理的带宽。光不受电或磁场的干扰,有可能实现并联,因而信息的光处理和光计算有可能得到实现。从基础研究角度来说,非线性光学对材料科学、光学、凝聚态物理、光谱学、光化学等一系列研究也有很大的影响,因而自 60 年代初发现激光以来,非线性光学的研究已取得了巨大的进展。可以预料,随着研究的进一步深入,全光处理的实现将为光子技术的发展注入新的动力,整个社会将更进入一个全新的光子技术时代。

1.2 分子非线性光学材料研究的简单回顾

从本质上讲,基本上所有的物质(气体、液体和固体)在强光照射下都有非线性光学响应。但是要观察到它们的非线性光学效应,所要求的光场功率可相差几个量级,这是由组成物质的原子和分子的电子结构性质、动态行为以及物质的对称性及几何排列等因素决定的。从器件应用来看,重要的非线性光学材料一般都是固体,它们对于环境及强光十分稳定,具有良好的可加工性并能满足集成化使用的条件。

非线性光学早期研究集中于对新发现的多光子效应的证实与说明,为此对具有合适对称性与透光波段的材料进行了普遍的探索。那时人们还没着眼于系统地研究新材料,更谈不上从有效非线性光学相互作用角度上来设计新材料。不过,这种初期进行的孤立实验已发现在

一些有机材料(如苯并芘、六次甲基四胺、马尿酸以及二苯基乙二酮等)中可有效观察到二次谐波产生(SHG)效应,这使人们直觉地感到有机物的非线性光学效应也许具有较大的潜力,有必要进行更为深入系统的研究。60年代末至70年代初粉末样品二次谐波效率的半定量测定方法、电场诱导二次谐波产生测定中心对称介质的分子电极化率的技术以及用于分析晶体的非线性相干过程的Maker条纹法等一系列实验手段先后问世,使得人们可以在分子、微晶和单晶水平上来进行研究。Davydov等关于共轭分子的电荷转移与增强其非线性活性之间的关系提出,使得有机非线性光学从随意试探走向了真正的科学研究。在这个工作的启示下,首次对间硝基甲基苯胺进行了有目的的深入研究,发现它具有可与无机晶体 LiNbO_3 相比拟的非线性效率。70年代中最重大的进展是在结构-性能关系基础上建立了对非线性光学材料进行“剪裁”设计的科学基础,即所谓的“分子工程原理”。法国国家通讯中心与美国贝尔实验室对此作出了卓越的贡献,他们研究了一系列有机体系的几何形态、电极化率、共轭和电荷转移特性。当时多数的工作是在溶液中进行的,不过对间位双取代芳香化合物的晶体也进行了系统的观察。在此期间,晶体与分子的电极化率之间、分子结构特点与测得的非线性特性之间的关系理论处理以及以量子化学为基础的计算模型等方面也开始有较好的工作。这些工作导致发现了两种效率比 LiNbO_3 高1个量级的有机单晶氨基丙酸甲基-(2,4-二硝基苯基)酯(MAP)和3-甲基-4-硝基苯胺(MNA)。其后至今,在继续进行溶液方面的基础研究的同时,由于对分子机理已搞得较清楚,又由于光通讯与光计算的全光成分期待出现更高非线性效率的新材料,因此研究的主流从分子移向固体。从技术挑战的观点来看,更为紧迫的任务是有机晶体的纯化、生长和加工以适应非线性光学的要求。经过十余年的精心探索,逐渐集中到为数不多的几种材料上来,其中有里程碑意义的工作是证明了尿素晶体的可调谐参量振荡以及3-甲基-4-硝基氧化吡啶(POM)和*N*-(4-硝基苯基)-(1)-脯氨酸(NPP)晶体的可调谐参量放大与发射。NPP及其吡啶同类物PNP是具有符合位相匹配非线性相互作用的“最佳”结构的例子。晶体中分子沿着晶体对称轴按最理想的方向堆砌,拥有最大的有效非线性系数。NPP的位相匹配非线性系数 d_{21} 达到 $200 \times 10^{-9} \text{esu}$,比 LiNbO_3 晶体的非线性效率($d^2 n^{-3}$)高2个量级。其后不久,又发现和生长了一种非线性系数与NPP类似而机械性能更优的晶体*N*-氰甲基-*N*-甲基-4-硝基苯胺(NPAN)。近几年来,又陆续发现一批具有更高非线性系数的材料,最具代表性的是MONS和MMONS。在设计满足非中心对称要求的晶体结构方面,具有接近于优化结构的 Δ 型分子晶体也是一项值得重视的开拓性工作。进入90年代以来,八(或多)极分子体系理论的提出和实践也许将会把有机非线性光学材料的分子工程向前大大推进一步。

80年代中期以来,分子非线性光学材料的另一重大成就是聚合物非线性光学材料的开发及其器件化的进展。对于二阶非线性光学应用来说,极化聚合物将是一类最具潜质的新型材料。聚合物薄膜可通过施加强电场诱导其中所含的非线性光学活性生色团取向而显示出大的宏观二阶非线性光学系数,这是由Meredith等在1982年首先报道的。虽然迄今仅十来年的时间,但已取得了十分显著的结果。最初研究的都是生色团掺入在通用高分子材料中的“掺杂体系”。由于受高分子母体与生色团客体相容性的限制,掺杂进去的生色团含量不高,妨碍了膜的非线性系数的提高,而且其电场诱导的取向稳定性也不太好。为了得到高效高稳定性的极化聚合物,提出并合成了多种把生色团键合到高分子链中的共聚物材料,其中以侧链键接生色团的极化聚合物研究得最多。早期代表性的工作有以NPP为侧链的聚苯乙烯类共聚物、以偶氮染料分散红1、对位烷氨基硝基(或三氟乙烯基)取代苯乙烯苯等为侧链的聚丙烯酸酯类